



TITLE:

Electrochemical deposition of metal on microporous silicon electrodes influenced by hydration structures of solutes and electrode surfaces( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Koda, Ryo

---

CITATION:

Koda, Ryo. Electrochemical deposition of metal on microporous silicon electrodes influenced by hydration structures of solutes and electrode surfaces. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18999>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	幸田 吏央
論文題目	Electrochemical deposition of metal on microporous silicon electrodes influenced by hydration structures of solutes and electrode surfaces (溶質と電極表面の水和構造にもとづくマイクロ多孔質シリコン電極内の金属析出制御)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、マイクロ多孔質シリコン電極中への金属電析反応に対する孔壁や溶質の水和特性の効果について調べたもので、序論および5章で構成されている。</p> <p>序論では多孔質電極について概説し、特にマイクロ多孔質層の孔内への金属電析反応について詳細に説明し、マイクロ孔のような制限空間内での溶媒や溶質が孔壁の影響を強く受けることによりバルクとは異なる性質を示すことについて述べている。さらに、固体表面近傍での溶媒や溶質の挙動について行われてきた研究について概説し、本研究の目的および概要を記述している。</p> <p>第1章では、孔壁を親水性あるいは疎水性に改質した多孔質シリコンへの塩化白金(II)酸カリウム水溶液による白金電析について調べ、マイクロ孔内での白金析出挙動に対して孔壁近傍の水分子が与える影響を検討している。孔壁が親水的な場合には多孔質層内部で白金析出が確認できず開孔部のみで析出するが、孔壁が疎水的な場合には白金は多孔質層内部で優先的に析出することを見いだしている。分子性流体積分方程式論にもとづく計算により、表面電荷密度が低い白金錯イオンは水溶液中で疎水的な溶質として振る舞い、疎水性表面近傍で水分子が白金錯イオンを表面に排斥することにより、表面近傍で白金錯イオンの濃度が急激に上昇することを明らかにしている。この白金錯イオンの濃度上昇が疎水性の孔壁を有するマイクロ孔内での白金析出を可能にしたとの結論を得ている。</p> <p>第2章では、電解液中の白金錯イオン濃度あるいは孔壁の水和特性を変化させることによるマイクロ多孔質シリコン孔内における白金電析挙動の変化について調べている。溶質である白金錯イオン濃度を徐々に増加させると、ある濃度を境に白金析出がマイクロ孔内で急激に進行し始めること、また孔壁を疎水的に変化させていくと、マイクロ孔内での白金析出があるところで急激に進行し始めることを見いだしている。第1章と同様の手法にもとづく理論解析により、ある白金錯イオン濃度を境に孔壁表面近傍で急激に白金錯イオンが濃縮すると同時に濃縮領域の厚みが増大するような閾値が存在し、また水和特性の変化に対しても同様に閾値が存在して相転移的な挙動を示すことを見いだしている。実験で得られた白金析出反応の進行度合いのバルク濃度依存性や孔壁の水和特性に対する依存性は、マイクロ孔内でのこのような白金錯イオン濃縮の相転移的な挙動に起因すると説明している。</p> <p>第3章では、平滑基板上で電析挙動に直接関与しない共存カチオンが、マイクロ孔内ではバルク中と異なる状態で存在することにより白金析出挙動に影響を及ぼす可能性について検討している。その結果、マイクロ多孔質シリコン孔内での白金析出は、共存カチオンのサイズが大きくなるにしたがってその閾値濃度が低下することを見いだしている。第1章、第2章と同様の手法にもとづく理論解析の結果と比較することにより、カチオンはそのサイズが大きくなるにしたがって疎水的になり、疎水性表面近傍における共存カチオン濃度が増加し、それによってもってアニオンである白金錯イオン濃度が増加することを明らかにし、共存カチオンのサイズ効果を説明している。</p> <p>第4章では、白金電析の場合と同様に亜鉛イオンが疎水性の孔壁を有するマイクロ孔内に高濃度</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	幸田 吏央
<p>で存在し、亜鉛イオンの枯渇が生じ難い状況を設計することで亜鉛デンドライト析出抑制の可能性を検討している。平滑基板上でデンドライト析出するような高い電流密度で亜鉛の電析を行っても、多孔質シリコン上では亜鉛はデンドライト状に析出せず、孔を充填するように析出することを見いだしている。マイクロ孔内で亜鉛が析出している間は高い電流効率を示すことから、孔内での析出は疎水性の孔壁を有するマイクロ孔内で亜鉛イオンが高濃度で存在することに起因すると解釈しており、亜鉛のデンドライト析出を抑制するための指針を得ている。</p> <p>第5章では、マイクロ多孔質シリコン上での電析に要する析出過電圧と析出挙動の関係を調べている。その結果、シリコン基板上での析出過電圧が高い白金の場合、開孔部で一度金属析出が起こると孔内で金属は析出しないのに対して、シリコン基板上での析出過電圧が低い銀の場合は開孔部で金属析出が起こっても孔内での析出が進行することを見いだしている。析出過電圧が高い場合はすでに析出した金属上での析出が優勢となるのに対して、析出過電圧が低い場合は既に析出した金属上での析出が優勢とならず、孔内へ金属イオンが供給できると考えており、マイクロ孔の金属充填における析出過電圧の重要性を明らかにしている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、多孔質シリコン電極中への金属電析反応における孔壁や溶質の水和特性の効果についての研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ミクロ多孔質シリコンの孔内への白金の電析反応を調べた結果、以下の成果を得ている。

(1) 孔壁を疎水性に改質することにより孔内への電析が容易になることを見だし、分子性流体積分方程式論を使った計算と考えあわせて、疎水性の孔壁近傍への白金錯イオンの濃縮が電析挙動を支配していることを明らかにしている。

(2) 白金錯イオンの濃度あるいは孔壁の水和特性を変化させると、ある閾値で孔内での白金析出が急激に進行し始めることを見だし、分子性流体積分方程式論を使った計算と考えあわせて、ミクロ孔内での溶質の濃縮は相転移的な挙動を示すことを明らかにしている。

(3) 電析反応に直接関与しない共存カチオンが、ミクロ孔内では白金析出挙動に影響をおよぼすこと、特にサイズが大きく疎水性の高いカチオンが疎水性孔壁近傍で濃縮され、それにとまって白金錯イオンも孔壁近傍で濃縮されることにより析出反応を促進することを明らかにしている。

2. 疎水性の孔壁を持つミクロ多孔質シリコン孔内に亜鉛イオンが濃縮される現象を利用し、平滑基板上ではデンドライト析出するような高い電流密度でもデンドライト析出を抑制し、孔を充填するように亜鉛を析出させることに成功している。

以上、本論文は、多孔質シリコン電極中への金属電析反応を孔充填との観点から実験的に調べ、ミクロ孔内の孔壁の効果を理論解析で解明することで析出機構を詳細に調べた研究であり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。